

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-216812

(43)Date of publication of application : 24.09.1991

(51)Int.Cl.

G11B 5/702

G11B 5/714

Best Available Copy

(21)Application number : 02-013213

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1990

(72)Inventor : NOGUCHI HITOSHI

SAITO SHINJI

OGAWA HIROSHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain excellent electromagnetic conversion characteristics and traveling durability by incorporating polyurethane resins each having specified glass transition temp. as a binder for a lower magnetic layer and a binder for the uppermost magnetic layer, respectively.

CONSTITUTION: The glass transition temp. (Tg) of the polyurethane resin used as a binder for the lower magnetic layer is specified to -50 to -10°C ., while the glass transition temp. (Tg) of polyurethane resin used for the upper most layer is between $>40^{\circ}\text{C}$ and $\leq 100^{\circ}\text{C}$. By using the polyurethane resin having low Tg for the lower magnetic layer, calendering property of the medium is improved. Though the binder in the upper most magnetic layer has poor workability, the layer is thin enough to be affected by smoothness of the lower layer. Thereby, the magnetic layer as a whole has smoothness. Thereby, electromagnetic conversion characteristics and traveling property can both be improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 公開特許公報(A) 平3-216812

⑮ Int. Cl.⁵

G 11 B 5/702
5/714

識別記号

庁内整理番号

7215-5D
7177-5D

⑰ 公開 平成3年(1991)9月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑱ 発明の名称 磁気記録媒体

⑲ 特 願 平2-13213

⑳ 出 願 平2(1990)1月23日

㉑ 発 明 者 野 口 仁 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
㉒ 発 明 者 斉 藤 真 二 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
㉓ 発 明 者 小 川 博 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
㉔ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 非磁性支持体上に強磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を複数重層形成した磁気記録媒体において、前記結合剤として下層の磁性層にはガラス転移温度(T_g)が -50°C から -10°C のポリウレタン樹脂を少なくとも一種含み、最上層の磁性層にはガラス転移温度(T_g)が 40°C より高く 100°C 以下のポリウレタン樹脂を少なくとも一種含むことを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 前記最上層の磁性層に含まれる強磁性粉末は S_{DET} が $35\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、該強磁性粉末に対して結合剤の総量を $10\sim30$ 重量部を用いることを特徴とする請求項第(1)項記載の磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は複数の層構成の磁性層を有する磁気記

録媒体に関する。

〔従来の技術〕

磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープあるいはフロッピーディスク等として広く用いられている。磁気記録媒体は、基本的には、強磁性粉末が結合剤(バインダ)中に分散された磁性層が非磁性支持体上に積層されてなるものである。

磁気記録媒体は、電磁変換特性、走行耐久性および走行性能などの諸特性において高いレベルにあることが必要とされる。すなわち、音楽録音再生用のオーディオテープにおいては、より高次の原音再生能力が要求されている。また、ビデオテープについては、原画再生能力が優れているなど電磁変換特性が優れているものであることが要求されている。

このように優れた電磁変換特性を有すると同時に、磁気記録媒体は前述のように良好な走行耐久性を持つことが要求されている。そして、走行耐久性を得るためには、通常研磨材および潤滑剤の働きが重要な役割を担っている。

しかしながら、研磨材によつて優れた走行耐久性を得るためには、その添加量をある程度増加する必要がある、そのため強磁性粉末の含有量が低下する。また優れた走行耐久性を得るために粒子径の大きな研磨材を使用した場合には、磁性層表面に研磨材が過度に突出し易くなる。従つて、研磨剤による走行耐久性の改良は上記の電磁変換特性の劣化をもたらす場合が多く、問題となる。

そして、潤滑剤によつて上記走行耐久性を向上させる場合にも、その添加量を多くする必要があり、このため結合剤が可塑化され易くなり、磁性層の耐久性が低下する傾向がある。

上記走行耐久性を改善する他の方法として、硬い結合剤を用いて磁性層の硬度を上げる方法が行なわれている。しかし磁性層の硬度を上げることによる悪影響として、磁性層の脆さが顕著となり、磁気ヘッドとの接触によりドロップアウトが発生したり、スチル特性が劣化するなどの問題がある。

さらに、ポリイソシアネート、水酸基を有する分子量10,000未満のポリウレタン系樹脂お

よび活性水素を有する樹脂からなる構成を持つ磁気記録媒体が特開昭58-103224号公報に開示されている。このように、活性水素(水酸基など)を有するポリウレタン系樹脂(または他の樹脂)はポリイソシアネートとの反応性が高いため、充分にポリイソシアネートとの反応(架橋)が進むことから、磁性層は極めて強靱なものとなる。これにより、長期保存した後でも出力低下の少ない耐久性の良好な磁性層を得ることができるとしている。しかしながら、このような磁性層は非磁性支持体との接着力が充分でないため、必ずしも充分に優れた上記走行耐久性が得られない。

このような電磁変換特性、走行耐久性を両立する方法として特開昭63-103429号では非磁性支持体上に結合剤中に分散含有された抗磁力500Oe以上の強磁性粉末を含む二層の磁性層を有する磁気記録媒体において、該非磁性支持体上に付設されている下層の磁性層(第一磁性層)のヤング率が500~1000kg/mm²で、該下層の磁性層上に付設されている上層の磁性層

(第二磁性層)のヤング率が1300kg/mm²以上で、かつ磁性層全体のヤング率が900kg/mm²以上である磁気記録媒体が開発された。この発明により、下層の磁性層は柔軟であるため高い緩衝作用と接着性を有し、又、上層の磁性層は硬度が高くされているため高温条件で保存されても変形が発生しにくく走行耐久性が改良されることがわかつた。

このようなヤング率を得るために強磁性粉末を実質的に同量使用して第一磁性層(下層)の結合剤として第二磁性層(上層)の結合剤よりもヤング率の低い結合剤を使用する方法、同一の結合剤を使用し、第一磁性層中の強磁性粉末の使用量を第二磁性層中の強磁性粉末の使用量より少なくする方法、および強磁性粉末の使用量と結合剤の種類を両者を調節して第一磁性層のヤング率と第二磁性層のヤング率をそれぞれ調整する方法を利用することができるとしている。

しかしながら、特開昭63-103429号に具体的に例示されているのは第一磁性層(下層)、

第二磁性層(上層)とも同一のバインダーを用い、比較的硬いバインダーである塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体と比較的軟らかいバインダーであるポリエステルポリウレタンの使用量を変えることにより所定のヤング率を得ている。すなわちこのような組合せでは、ヤング率の小さい下層(第一磁性層)では相対的に分散性の良好な塩化ビニル系共重合体の使用量が少なくなり、分散性の悪いポリエステルポリウレタンが相対的に多くなるため、下層の分散性が劣化しやすい。その影響で上層(第二磁性層)の表面性が充分得られず、かつ強度が不足する場合があつた。
〔発明の目的〕

本発明の目的は第一に新規な複数の磁性層を有する磁気記録媒体の提供にある。第二に電磁変換特性に優れた磁気記録媒体の提供にある。第三に走行耐久性に優れた磁気記録媒体の提供にある。

〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、非磁性支持体上に強磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を複数重層

形成した磁気記録媒体において、前記結合剤として下層の磁性層にはガラス転移温度(T_g)が -50°C から -10°C のポリウレタン樹脂を少なくとも一種含み、最上層の磁性層にはガラス転移温度(T_g)が 40°C より高く 100°C 以下のポリウレタン樹脂を少なくとも一種含むことを特徴とする磁気記録媒体によつて達成することができる。

更に好ましくは本発明の上記目的は、前記最上層の磁性層に含まれる強磁性粉末は S_{BET} が $35\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、該強磁性粉末に対して結合剤の総量を $10\sim30$ 重量%用いることを特徴とする磁気記録媒体によつて達成することができる。

すなわち本発明は複数層の磁性層を有する磁気記録媒体において、下層の磁性層に T_g の低いポリウレタン樹脂を用いることにより、カレンダー成形性を改良し、かつ非磁性支持体との密着性を改良すると共に最上層には T_g の高いポリウレタン樹脂を用いているため高温高湿における耐久性が向上するというものである。

6) 下層の磁性層の乾燥厚みが $2\mu\text{m}$ 以上であり、最上層の磁性層の乾燥厚みが $1.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

7) 最上層の磁性層の抗磁力が $400\text{ Oe}\sim2200\text{ Oe}$ で、下層の磁性層の抗磁力は最上層の磁性層の 1 倍から 0.1 倍であることを特徴とする磁気記録媒体。

以下本発明の内容について更に詳細に説明をする。

本発明に使用されるポリウレタン樹脂とは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネート、ポリエステルポリエーテル、ポリプロラクトン等のポリオールをイソシアネートおよび、所望により鎖延長剤、その他と共に反応させたものである。

これらのポリウレタン樹脂はポリオールの骨格、ウレタン基濃度によつては降伏点を有するものと有しないものがある。本発明においてはポリウレタン樹脂は単独ではなく他の樹脂と混合され、い

上記本発明の磁気記録媒体の好ましい態様は以下の通りである。

- 1) 下層の磁性層を支持体上に塗布し、湿潤状態にあるうちにその上に最上層の磁性層を塗布し、その後、配向、乾燥、表面処理して得られる磁気記録媒体。
- 2) 下層の磁性層および最上層の磁性層各々のポリウレタン樹脂量が各層の全結合剤の 10 重量%から 70 重量%であることを特徴とする磁気記録媒体。
- 3) 下層の磁性層および最上層の磁性層が結合剤成分として更にポリイソシアネート硬化剤を含むことを特徴とする磁気記録媒体。
- 4) 最上層の磁性層のポリウレタン樹脂が 1 分子当り、 3 個以上の OH 基を有することを特徴とする磁気記録媒体。
- 5) 下層の磁性層および最上層の磁性層が結合剤成分として更に塩化ビニル系共重合体樹脂またはセルロース系樹脂を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

わばアモルファス状態で使用されるのが好ましく、降伏点の有無は関係ない。

分散性・耐久性を高めるためにポリウレタン分子中に、極性基として $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_4\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 、アミノ基、アンモニウム塩基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、エポキシ基（ただし M は水素、アルカリ金属またはアンモニウムであり、一つの基の中に複数の M があるときは互いに異なつていてもよい）を導入したものが好ましい。極性基の含有量としては $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_4\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 、アミノ基、アンモニウム塩基、の場合はポリマー 1 グラム当り $10^{-7}\sim10^{-3}$ 当量が好ましく、さらには $0.5\times10^{-5}\sim60\times10^{-5}$ 当量が特に好ましい範囲である。 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、エポキシ基の場合は $5\times10^{-5}\sim200\times10^{-5}$ 当量が好ましい。この範囲より少ないと分散効果がなく、多すぎると溶剤溶解性が悪くなり分散性は低下する。

$-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 基は、特にポリイソシアネート硬

化剤を併用する場合には、耐久性向上に有効である。

上記の量は1分子当り3個以上有するのが好ましい。ポリウレタンの-OH、-SH基がポリイソシアネートと反応し、網目状構造を形成して耐久性が顕著に改良される。

これらの結合剤の好ましい分子量は重量平均分子量で1万〜10万、さらに好ましくは2万〜6万である。

下層の磁性層に使用されるポリウレタン樹脂のガラス転移温度(T_g)は -50°C から -10°C である。 -50°C 未満では走行耐久性が劣り、 -10°C を超えると電磁変換特性が劣るので好ましくない。

最上層の磁性層に使用されるポリウレタン樹脂のガラス転移温度(T_g)は 40°C より高く 100°C 以下である。 40°C 以下では走行耐久性が劣り、 100°C を超えると電磁変換特性が劣るので好ましくない。

下層の磁性層に使用可能なガラス転移温度が

ス転移温度が 50°C 以上の樹脂、及び硬化剤である。これらの好ましい例としては、塩化ビニル系共重合体樹脂、またはセルロース系樹脂及び、ポリイソシアネート硬化剤があげられる。

塩化ビニル系共重合体樹脂とは塩化ビニルを主とした各種共重合体を意味し、これらの例としては酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、ビニルアルコール等との共重合体が挙げられる。また、塩化ビニル系共重合体樹脂は、極性を有する官能基をもつことも好ましく、これら官能基の例として水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルホン酸金属塩基、リン酸基、リン酸エステル基、リン酸金属塩基、エポキシ基、アミノ基、シアノ基等が挙げられる。

また、セルロース系樹脂としては、ニトロセルロース、アセチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートブタレート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシエチルセル

ー 50°C から -10°C のポリウレタン樹脂の例としては日本ポリウレタン社製のN-2304、FR-11、大日本インキ社製のクリスボン7209、ペンヂツクス51028、タイフォースCV-148等がある。

最上層の磁性層に使用可能なガラス転移温度が 40°C より高く 100°C 以下のポリウレタン樹脂の例としては東洋紡社製のUR-8200、モートンケミカル社製のCA-118、等があげられる。これらポリウレタン樹脂中には極性を有する官能基をもつことも好ましい。

本発明のポリウレタン樹脂は、各磁性層に用いられる全結合剤組成量に対し、少なくとも5重量%以上、好ましくは10重量%以上含まれる。また上限は100重量%で、好ましくは70重量%までである。5重量%未満では、電磁変換特性が劣り、好ましくない。また70重量%を超えると高温高湿条件での走行耐久性がやや劣る。

本発明のポリウレタン樹脂と併用される他の結合剤は、ポリウレタン樹脂と相溶性があり、ガラ

ース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

本発明に用いられる塩化ビニル系共重合体樹脂またはセルロース系樹脂の数平均分子量は5,000から50,000が好ましい。

最上層の磁性層の塩化ビニル系共重合体樹脂またはセルロース系樹脂の強磁性粉末に対する重量%と、下層の磁性層の塩化ビニル系共重合体樹脂またはセルロース系樹脂の強磁性粉末に対する重量%との差は30%以内であることが好ましい。その差が30%を超えると、重層の表面性が著しく悪化し、好ましくない。

本発明のバインダー成分として使用されるポリイソシアネート硬化剤としては、例えば、イソシアネート基を少なくとも2個有する脂肪族、脂環族及びベンゼン、ナフタレン、ピフエニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタンの様な芳香族のジ、トリ及びテトライソシアネート及びそれ等の附加生成物が使用される。具体例としては、エタンジイソシアネート、ブタン- ω , ω' -ジイ

ソシアネート、ヘキサンジ- ω 、 ω' -ジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタン- ω 、 ω' -ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルペンタン- ω 、 ω' -ジイソシアネート、デカン- ω 、 ω' -ジイソシアネート、 ω 、 ω' -ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゾール、 ω 、 ω' -ジイソシアネート-1,2-ジメチルシクロヘキサン、 ω 、 ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゾール、 ω 、 ω' -ジイソシアネート-1,5-ジメチルナフタレン、1,3-フエニレンジイソシアネート、1-メチルベンゾール-2,4-ジイソシアネート、1,3-ジメチルベンゾール-2,6-ジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、1,1'-ジナフチル-2,2'-ジイソシアネート、ビフエニル-2,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフエニル-4,4'-ジイソシアネート、ジフエニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフエニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメ

キシジフエニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジエトキシジフエニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1-メチルベンゾール-2,4,6-トリイソシアネート、1,3,5-トリメチルベンゾール-2,4,6-トリイソシアネート、ジフエニルメタン-2,4,4'-トリイソシアネート、トリフエニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート等のイソシアネート類；これらのイソシアネート類の2量体または3量体；またはこれらのイソシアネートと2価または3価のポリアルコールとの附加生成物が挙げられる。これらの附加生成物としては例えばトリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネート或いはヘキサメチレンジイソシアネート等との附加生成物がある。

上記ポリイソシアネート硬化剤の内、特にイソシアネート基を1分子中に3個以上有するものが好ましい。

又、電磁変換特性を上げるため、上層の磁性層

の全結合剤量は強磁性粉末に対して10~30wt%が好ましく、15~25wt%が特に好ましい。30wt%より多いと、充てん度が低下し電磁変換特性が劣化する。又、10wt%より少ないと磁性層の強度が低下し走行耐久性が劣化し、強磁性粉末を十分に分散できずに、電磁変換特性も劣化する。

強磁性粉末としては公知のものが使用できるが、最上層の磁性層に用いる強磁性粉末の抗磁力は350~2,500 Oeが好ましく、特に、400~2,300 Oeが好ましい。

電磁変換特性を上げるためには比表面積(S_{BET})は好ましくは35 m²/gより大きく、さらに好ましくは40 m²/g以上である。結晶子サイズは400 オングストローム以下、粒子サイズは0.3 μ m以下が好ましい。

抗磁力が350 Oe未満ではオーディオのノーマルポジションテープでの高域特性が劣り、好ましくない。また、2,500 Oeを超えると、通常の磁気ヘッドでの記録消去が困難になるので好

ましくない。

また、下層の磁性層に用いる強磁性粉末は最上層の磁性層の強磁性粉末に比べ、その抗磁力は同等または低く、比表面積は小さく、結晶子サイズは大きい方が好ましい。

下層の磁性層の抗磁力は上層のそれと同等以下が好ましく、オーディオの様に深層記録をするものは最上層の磁性層の1.0倍から0.5倍程度、ビデオやデジタルのように表層記録をするものは下層の磁性層には殆ど記録されないため1.0倍から0.1倍が好ましい。

下層磁性層の強磁性粉末の比表面積は上層のそれより小さい方が転写特性とコストが優れるので好ましい。

結晶子サイズについても比表面積と同様である。

本発明では磁性層には強磁性粉末以外にカーボンブラック、研磨材などの非磁性粉末を含んでもよい。これら非磁性粉末としては、磁気記録媒体の分野で従来公知のものが使用できる。

本発明における最上層の磁性層の乾燥厚みは1.

5 μm 以下が好ましいが、さらに好ましくは1 μm 以下である。

最上層の磁性層の厚みが1.5 μm を超えると電磁変換特性が向上しないので好ましくない。

本発明における下層の磁性層の乾燥厚みは2.0 μm 以上が好ましいが、さらに好ましくは2.5 μm 以上である。下層の磁性層の厚みが2.0 μm 未満ではカレンダーでの成形性が小さくなるためか、電磁変換特性が向上しないので好ましくない。

本発明により優れた電磁変換特性の磁気記録媒体が得られる理由は定かではないが以下のように考えられる。

下層の磁性層のポリウレタン樹脂のT_gが最上層の磁性層のポリウレタン樹脂のT_gより低い場合カレンダー処理での成形性が向上する。また、最上層の磁性層のポリウレタン樹脂のT_gが高いので、カレンダー処理時にベース表面の凹凸が磁性層表面に出にくく、電磁変換特性が優れると考えられる。また、カレンダー後の最上層の磁性層

する方法は、例えば塗布機として押出コートを用いた場合、走行下にある非磁性支持体を挟むようにして押出コートを連続して二基以上設置して塗布しても良いし、また下層の磁性層が湿潤状態（すなわち塗布層がまだ溶剤を含んで粘着性を示す状態）を保持できる範囲内で間隔を設けて二基以上設置して塗布しても良い。

上記磁性塗料を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リベスロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート、スピスコート等が利用できる。本発明においては、特開昭62-124631号明細書に示されているような二つのスロットを有する同時重層塗布用押出コートが特に望ましい。

上記の製造方法を用いることによつて得られた最上層の磁性層は、0.03~1.5 μm の範囲という極めて薄い層厚の磁性層であつても均一な

は硬く、下層はやや柔らかくなるため、磁性層全体としてはしなやかだが、表面層が硬く走行耐久性に優れると考えられる。

磁性塗料中には、公知技術に従つて、潤滑剤、分散剤、等の各種の添加剤のうち任意のものを目的に応じて添加してもよいことは勿論である。

塗設は、以上の材料により調製した磁性塗料を非磁性支持体上に下記の方法にて塗布する。先ず下層の磁性層用の樹脂成分および強磁性粉末並びに所望により配合される硬化剤などの磁性層形成成分を溶剤と共に混練分散して下層の磁性層用塗布液を調製する。そして最上層の磁性層用についても同様に最上層の磁性層用塗布液を調製する。

本発明の磁気記録媒体の製造方法は例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に下層の磁性層用塗布液を塗布し、その塗布層が湿潤状態の内に、その塗布層上に連続して最上層の磁性層用塗布液を最上層の磁性層の乾燥後の層厚が0.03~1.5 μm （好ましくは0.1~1.0 μm ）の範囲になるように塗布する。これら上下層を連続塗布

層厚で、且つその表面が極めて平滑な状態に塗布することができる。これにより、本発明の優れた走行耐久性を有し、しかも電磁変換特性を損なうことがない磁気記録媒体を製造することができる。

上記磁性塗料の塗布層は、得られた磁気記録媒体の磁性層の厚さ（下層の磁性層と上層の磁性層の合計の層厚）が通常2.5~10 μm の範囲内となるように塗布される。

本発明で用いる非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面にバック層（バックイング層）が設けられていてもよい。通常バック層は、非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤および必要により潤滑剤等とが有機溶剤に分散してなるバック層形成塗料を塗布して設けられた層である。

なお、非磁性支持体の、磁性塗料およびバック層形成塗料の塗設面に、接着剤層が付設されていてもよい。

通常、塗布された磁性塗料の塗布層は、磁性塗料の塗布層中に含まれる強磁性粉末を配向させる

処理、すなわち磁場配向処理を施した後、乾燥される。

このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロールなどが利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によつて生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。

このようにして硬化処理された積層体を次に所望の形状に裁断する。

裁断はスリッターなどの通常の裁断機などを使用して通常の条件で行なうことができる。

本発明の磁気記録媒体は、上記指定の性質を保持し二層の磁性層を含む限り、全体として三層以上であつても良い。下層の磁性層は更に複数の磁性層で構成されていてもよく、又非磁性層が介在してもよい。

〔発明の効果〕

本発明は複数の磁性層を有する磁気記録媒体に

改良することができる。

特に本発明の場合、強磁性粉末のSBETを上げ、かつバインダー量を少なくして上層の電磁変換特性を改良しているが、その結果スチルや走行耐久性は劣化する方向である。しかし、ポリウレタン樹脂のT_gをあげることにより電磁変換特性と走行性が共に満足できる結果を得た。

〔実施例〕

以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、「部」とあるのは「重量部」を示す。

実施例1

下層の磁性層

コバルト変成酸化鉄	100部
(Hc 800 Oe、SBET 2.5 m ² /g)	
塩化ビニル-酢酸ビニル-無水	
マレイン酸共重合体	10部
(組成比 86:13:1、重合度 400)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部
(ガラス転移温度を第1表に示す)	

において、下層の磁性層にT_gの低いポリウレタン樹脂を用いることにより、カレンダー成形性が改良され、最上層の磁性層には成形性は悪いバインダーを用いているが薄い下層の平滑性に左右され、全体として平滑な磁性層が得られる。

また、硬化後は、上層の磁性層にはT_gの高いポリウレタン樹脂を用いているため50°Cの如き低温下でのスチルライフが改良される。この理由はT_gが高いため硬度が高く傷がつきにくいと考えられる。一方、下層にはT_gの低いポリウレタン樹脂を用いているため、耐久性の点で上層よりやや低下するものの、直接ヘッドにタッチしないため、上層ほどの耐久性は要求されない。

更に、下層の磁性層のT_gが低いために下層と非磁性支持体との密着性が特に良化する。

本発明は硬度の高いバインダー（例えば塩化ビニル、酢酸ビニル）と軟らかいバインダー（例えばポリウレタン）の使用比率を変えなくても、即ち、下層の磁性層のヤング率（耐久性）を低下させることなく、下層の磁性層の分散性、密着性を

カーボンブラック	3部
(粒子サイズ 0.05 μm)	
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	2部
酢酸ブチル	200部
上層の磁性層	
コバルト変成酸化鉄	100部
(Hc 900 Oe、SBET 第1表に示す)	
塩化ビニル-酢酸ビニル-無水	
マレイン酸共重合体	第1表に示す
(組成比 86:13:1、重合度 400)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	第1表に示す
(ガラス転移温度を第1表に示す)	
カーボンブラック	3部
(粒子サイズ 0.05 μm)	
α-アルミナ	3部
(粒子サイズ 0.3 μm)	
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	2部
酢酸ブチル	200部

上記2つの磁性塗料のそれぞれについて、各成分をサンドミルを用いて混練分散させた。得られた分散液にポリイソシアネート(日本ポリウレタン社製、コロネートL-73)を下層の磁性層の塗布液には5部、上層の磁性層の塗布液には第1表に記入した量を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルムタを用いて押過し、下層の磁性層形成用および上層の磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調整した。

得られた下層の磁性層用塗布液を、乾燥後の厚さが $3.0\mu\text{m}$ になるように、さらにその直後にその上に上層の磁性層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ になるように、厚さ $1.5\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ溶融状態にあるうちにコバルト磁石とソレノイドにより配向させ、乾燥後スーパーカレンダ処理を行い、 $1/2$ インチ幅にスリットし、ビデオテープを製造した。但し、サンプルNo31は上層のみの単層とした。

第1表

試料 No	上層クレンジンTg ($^{\circ}\text{C}$)	下層クレンジンTg ($^{\circ}\text{C}$)	上層磁材比表面積 (m^2/g)	上層全ポリ イソシアネート 重量(部)	ビデオ感度 (dB)
1	30	-60	45	2.2	2.7
2	↓	-50	↓	↓	2.4
3	↓	-30	↓	↓	2.4
4	↓	-10	↓	↓	2.1
5	↓	0	↓	↓	1.7
6	30	-30	↓	↓	2.6
7	35	↓	↓	↓	2.5
8	70	↓	↓	↓	2.2
9	100	↓	↓	↓	2.0
10	110	↓	↓	↓	1.7
11	35	↓	30	↓	2.2
12	50	↓	↓	↓	2.1
13	70	↓	↓	↓	1.9
14	100	↓	↓	↓	1.7
15	110	↓	↓	↓	1.4
16	35	↓	38	↓	2.3
17	50	↓	↓	↓	2.2
18	70	↓	↓	↓	2.0
19	100	↓	↓	↓	1.8
20	110	↓	↓	↓	1.5
21	35	↓	↓	9	2.3
22	50	↓	↓	↓	2.2
23	70	↓	↓	↓	2.0
24	100	↓	↓	↓	1.8
25	110	↓	↓	↓	1.5
26	35	↓	↓	3.2	2.2
27	50	↓	↓	↓	2.1
28	70	↓	↓	↓	1.9
29	100	↓	↓	↓	1.7
30	110	↓	↓	↓	1.4
31	30	↓	45	2.2	0.0

* 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体とポリエスチルポリウレタンとポリ

イソシアネートの量の比は3:1:1

↓ 上層と同じ

第1表 (続き)

試料 No.	Y-S/N (dB)	クロマ出力 (dB)	C-S/N (dB)	ステルライフ (分)	走行耐久性	総合評価
1	2.5	2.6	1.6	110	4	×
2	2.8	2.5	1.5	120以上	4	○
3	2.2	2.3	1.3	↓	4	○
4	1.9	2.0	1.0	↓	4	○
5	1.4	1.6	0.5	↓	4	×
6	2.4	2.5	1.5	20	4	×
7	2.3	2.4	1.4	60	4	×
8	2.0	2.0	1.1	120以上	4	○
9	1.8	1.9	0.9	↓	4	○
10	1.4	1.6	0.5	↓	4	×
11	1.3	2.1	0.9	100	4	×
12	1.4	2.0	0.8	120以上	4	○
13	1.3	1.7	0.6	↓	4	○
14	1.0	1.6	0.4	↓	4	○
15	0.6	1.3	0.0	↓	4	×
16	2.0	2.2	1.1	90	4	○
17	1.9	2.1	1.0	120以上	4	○
18	1.7	1.8	0.8	↓	4	○
19	1.6	1.7	0.6	↓	4	○
20	1.0	1.4	0.2	↓	4	○
21	1.6	2.2	1.0	60	4	×
22	1.5	2.1	0.9	120以上	4	○
23	1.3	1.8	0.7	↓	4	○
24	1.1	1.7	0.5	↓	4	○
25	0.7	1.4	0.1	↓	4	×
26	1.3	2.1	0.9	110	4	○
27	1.4	2.0	0.8	120以上	4	○
28	1.2	1.7	0.4	↓	4	○
29	1.0	1.6	0.4	↓	4	○
30	0.4	1.3	0.0	↓	4	×
31	0.0	0.0	0.0	↓	4	×

項目の説明:

①ビデオ感度

VHS型ビデオデッキを用いた4.2MHzの出力。サンプルNo.31(上層単層)を0dBとした時の相対値。測定機は松下電器産業特製AG-3700。以下標準テープ、測定量は同様。

②Y-S/N

視感補正した輝度信号のS/N。相対値。

③クロマ出力

629KHzのビデオ出力。相対値。

④C-S/N

視感補正したカラー信号のS/N。相対値。

⑤ステルライフ

5°Cの環境下でステルモードで再生し、S/Nが6dB低下するまでの時間(分)。

⑥走行耐久性

40台のデッキにて100pass走行させた時のトラブルの有無。

○: 5dB以上の出力低下がなく、ドロップア

ウト、ジッター等の増加もない。

△: 5dB以上の出力低下がなく、ドロップアウト、ジッター等の増加ややあり。

×: 5dB以上の出力低下があり、ドロップアウト、ジッター等の増加が大きい。

総合評価

○: すぐれているレベル

×: 実用には不足なレベル

第1表の結果より明らかな如く、本発明の上層と下層の磁性層に用いたポリウレタンのTgの関係を満たすものはいずれも感度、S/N、出力等の電磁変換特性に優れていると共に5°Cという低温でのステルや走行耐久性が優れており、走行耐久性と電磁変換特性という両立しがたい特性を両者共に顕著に改良していることがわかる。一方上記本発明の範囲をはずれたポリウレタンサンプルNo.1, 5を使用すると走行耐久性又は電磁変換特性のいずれかが劣化し、総合評価としては不満足な結果が得られる。また本発明では強磁性粉末のS_{NET}と上層のバインダーの使用量を一定

の範囲にしたサンプルは極めて良好な改良効果が得られる。又単層のサンプル(53ノ)に比べ電磁変換特性の顕著な改良効果が見られる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.